ÜBER GASGLÜHLICHT.

VORTRAG,

GEHALTEN AM 25. MAI 1898 BEI GELEGENHEIT DER FEIER

DES

FÜNFZIGJÄHRIGEN JUBILÄUMS

DES

CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS

ZU

WIESBADEN.

Von

DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR, DIRECTOR UND MITINHABER DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS
ZU WIESBADEN.

Hochansehnliche Festversammlung!

In der Absicht, Ihnen an dem heutigen Tage ein Gebiet vorzuführen, welches die Arbeitskraft des Laboratoriums in der jüngsten Zeit vielfach in Anspruch genommen hat, habe ich mir als Thema das Gasglühlicht, jenen rasch emporgeblühten Industriezweig, ausgewählt.

In unserem Jahrhundert hat die Beleuchtungsindustrie merkwürdige Wandlungen, stets verbunden mit ausserordentlichen Fortschritten, aufzuweisen.

Als das Leuchtgas in dem zweiten Jahrzehnt zunächst in den Grossstädten Eingang fand, da wurden die Gasflammen, deren Helligkeit nicht mehr als 10—15 Kerzen betrug, für eine erstaunliche Leistung der Industrie erklärt.

Dem Leuchtgas erwuchs im Laufe der Jahrzehnte eine mächtige Concurrenz in dem elektrischen Licht, welches den ungeheueren Vorzug besass, dass es jede Steigerung der Helligkeit gestattete, ohne gleichzeitig zu unangenehmen Temperaturerhöhungen Veranlassung zu geben. Es drohten also dem Leuchtgas gerade die heissen Verbrennungsproducte verhängnissvoll zu werden, und stand ihm schützend nur der Umstand zur Seite, dass das elektrische Glühlicht in Anlage und Gebrauch grössere Unkosten verursachte.

Diese Chancen wurden jedoch in unserem Jahrzehnt sehr wesentlich verschoben durch die Entdeckung des Gasglühlichts, indem nunmehr gerade die intensive Heizkraft der nicht leuchtenden Bunsenflamme auf den Glühkörper wirkend zur Erzeugung eines äusserst intensiven Lichtes benutzt wurde.

Diese Incandescenzbeleuchtung bedeutet in der Beleuchtungstechnik einen so eigenartigen, neuen und wesentlichen Fortschritt, dass der Name des Erfinders Dr. Karl Auer von Welsbach in Wien unvergessen bleiben wird.

Die neue Erfindung aber, wie dies fast stets der Fall ist, hat in gewissem Sinne Vorläufer gehabt. So kann man das Kalklicht, welches

Thomas Drummond 1826 beschrieb, als den ersten Anfang der Incandescenzbeleuchtung bezeichnen. Es beruhte darauf, dass in dem Knallgasgebläse ein Stück Kalk zur Weissgluth erhitzt wurde, welches dann ein intensives Licht ausstrahlte. Der Kalk zerfällt jedoch bei dem Stehen, muss deshalb jedesmal erneuert werden, und besitzt daher das Drummond'sche Kalklicht keine praktische Bedeutung.

Nicht viel günstiger gestalten sich die Verhältnisse unter Benutzung der Zirkonstifte an Stelle des Kalks, denn diese Stifte, beziehungsweise der Kalk, sind plumpe Massen, welche in ihrer ganzen Masse erhitzt werden müssen und doch nur auf ihrer relativ kleinen Oberfläche Licht ausstrahlen.

Im Gegensatz hierzu stellt Auer von Welsbach durch Tränken und Abbrennen eines Gewebes einen Glühkörper her, verleiht demselben eine sehr kleine Masse, nur 0,5 g, und dabei eine möglichst grosse Oberfläche, weshalb sein Verfahren als ein Epoche machender Fortschritt zu bezeichnen ist.

Der erzielte Vortheil ist ein ungeheuerer, denn nunmehr reicht die einfache Bunsenflamme aus, den Glühkörper erglühen und ein äusserst intensives Licht ausstrahlen zu lassen.

Ich wende mich einer Beschreibung der Darstellung der Glühkörper zu.

Stücke von Baumwollschlauch, oben umgenäht, etwa 17 cm lang, die sogenannten Strümpfe, bilden das Ausgangsmaterial. Die Strümpfe müssen vollkommen rein sein, was man dadurch erreicht, dass man den Baumwollschlauch vor dem Zerschneiden durch Waschen mit Soda, Wasser, Säure und wiederum Wasser von Fett etc. befreit.

Die trocknen Strümpfe tränkt man nun mit dem Leuchtfluid, auf dessen Zusammensetzung ich gleich zurückkommen werde und lässt dieselben dann eine Wringmaschine passiren, welche so eingestellt ist, dass in den Strümpfen nicht mehr Leuchtfluid zurückbleibt, als dass sich später bei dem Veraschen ein 0,5 g wiegendes Aschenskelett ergibt.

Die imprägnirten Strümpfe werden auf geriefte Glascylinder aufgezogen, getrocknet und müssen an dem Kopf, an dem umgenähten Ende, mit Asbestfaden vernäht und mit einer Schleife aus Asbestfaden versehen werden.

Bei dem Vernähen der Strümpfe wird neuerdings die obere umnähte Oeffnung durch einen Kunstgriff trichterförmig erweitert, um den Ver-

brennungsproducten des Leuchtgases aus dem Innern des Glühkörpers einen leichteren Austritt zu gestatten.

Der fertige vernähte Strumpf muss nun abgebrannt, d. h. in den Glühkörper umgewandelt werden. Zu diesem Zweck wird er zunächst auf einem cylindrischen Holzdorn vorgeformt, dann mittelst der Asbestschleife an einem eisernen Haken befestigt und mit der Bunsenflamme an dem Kopfende angezündet. Der Strumpf brennt von oben nach unten ab, wobei er sich durch Zusammenziehen der Maschen verkürzt. Während des Abbrennens führt man an dem unteren Ende zwei Glasröhren ein und verhindert mittelst derselben ein zu weites Zusammenziehen, ein Zuengewerden des Glühkörpers. Das frisch abgebrannte Skelett ist jedoch noch weich und muss weiter in der Pressgasflamme gehärtet und geformt werden.

Nun ist der Glühkörper gebrauchsfertig und kann auf den Magnesiastift des Bunsenbrenners aufgesetzt werden, wobei die Asbestschleife das Mittel zur Befestigung bietet.

Alle diese Manipulationen erfordern eine gewisse Geschicklichkeit und Uebung, welche die Arbeiterinnen der betreffenden Fabriken in hohem Maasse besitzen. Das einzige bei der Fabrikation in Betracht kommende chemische Präparat ist also das Leuchtfluid.

Dasselbe besteht heute fast ausnahmslos aus Thornitrat und Ceronitrat, und zwar enthält die Lösung etwa 30 % Salz, während Thornitrat und Ceronitrat so gemischt sind, dass auf 99 % Thorerde 1 % Ceroxyd, in Form der Nitrate, entfällt.

Nachdem ich dies erläutert habe, ist auch klar, aus was der Auer'sche Glühkörper besteht. Da bei dem Abbrennen des Gewebes, beziehungsweise bei dem Erhitzen in der Pressgasflamme die Nitrate, die salpetersauren Salze, sich zersetzen und nur die Oxyde, die Erden, zurückbleiben, so besteht der Auer'sche Glühkörper aus 99 Theilen Thorerde und einem Theile Ceroxyd, in Form des Dioxyds.

Wenn man nun Glühkörper untersucht, so kann man in denselben unter Umständen auch noch andere Bestandtheile finden.

Zunächst behandeln manche die Köpfe der Strümpfe mit einer Härtungsflüssigkeit, welche dieselben widerstandsfähiger machen soll, und die aus Aluminiumnitrat, früher auch Magnesiumnitrat, bisweilen unter Zusatz von Phosphorsäure, besteht. Es sind daher bei der Untersuchung von Glühkörpern die Köpfe stets zu entfernen, damit die Zusammensetzung des eigentlichen Glühkörpers ungetrübt erscheint.

Weiter findet man, ich stütze mich dabei auf die durch Untersuchung von mehr als 40 Glühkörpersorten verschiedenen Ursprungs gewonnene eigene Erfahrung, Spuren oder geringe Mengen von seltenen Erden, Neodymoxyd, Lanthanoxyd, Yttererde und Zirkonerde, indem solche als Verunreinigung des Thornitrats des Handels in die Glühkörper gelangen. In Einzelfällen mögen auch kleine Mengen der genannten seltenen Erden absichtlich zugesetzt worden sein.

Schiesslich sind stets in den Glühkörpern Kalk und Magnesia vorhanden, welche in der Mehrzahl der Fälle als Aschenbestandtheile dem Gewebe entstammen dürften. Von der möglichen Gegenwart von Säuren will ich vorläufig absehen.

Ich gehe nunmehr auf das Lichtemissionsvermögen der Glühkörper ein. Dasselbe ist allein abhängig, gleichmässig gute Arbeit bei der Anfertigung vorausgesetzt, von dem Verhältniss Thorerde: Ceroxyd, und zwar hat ein Auerkörper, welcher auf 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd enthält, 50—70 und auch über 70 Kerzen Leuchtkraft bei 100 Liter stündlichem Gasverbrauch. Es ist durch diese Intensität das Auerlicht zu der billigsten Lichtquelle geworden, denn es kosten bei einem Gaspreis in Wiesbaden von 16 Pfennigen per Cubikmeter bei dem Auerlicht 20 Hefnerkerzen 0,53 Pfennige pro Stunde, gegen 2,4 Pfennige pro Stunde bei den alten Schnitt- und Argand-Brennern.

Ohne Einfluss auf die Leuchtkraft der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, sind Zirkonerde, Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde, einerlei, ob eine der betreffenden Erden in Mengen unter oder von etwa einem Procent vorhanden ist, einerlei ob etwa 0,5 % Kalk zugegen ist oder nicht. Ja sogar rund 2 % Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde beeinträchtigen den photometrischen Effect nicht, während Zirkonerde in derselben Menge schon das Lichtemissionsvermögen etwas mindert. Auf diese interessanten Beeinflussungen hier weiter einzugehen, kann ich mir nicht gestatten; ich werde jedoch meinem heutigen Vortrage im Druck die Resultate meiner systematisch durchgeführten Untersuchung als wissenschaftliche Anlage beifügen.[1])

Die Leuchtkraft der Auerbrenner (99 Thorerde : 1 Ceroxyd) geht nun mit der Zeit zurück; sie vermindert sich mehr und mehr, aber nach 800 Brennstunden ist doch noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Hefnerkerzen vorhanden.

---

1) Ueber Gasglühlicht. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. 1898.

Nachdem ich Ihnen erläutert habe, dass die Glühkörper aus 99 Theilen Thorerde und 1 Theil Ceroxyd bestehen, liegt die Frage sehr nahe, wie sich reine Thorerde, beziehungsweise reines Ceroxyd bei der Verwendung zu Glühkörpern verhält. Die Versuche haben nun gelehrt, dass weder chemisch reines Thornitrat, noch chemisch reines Ceronitrat, entsprechend angewandt, brauchbare Glühkörper ergeben. Reine Thorkörper liefern nach meinen Versuchen bei einem stündlichen Gasverbrauch von 100 Litern 3—4 Hefnerkerzen bei düsterem, rothem Licht. Ein nicht leuchtkräftigeres, mattes Licht erhält man mit dem reinen Cerkörper.

Mischt man aber dem Thornitrat nur Spuren von Ceronitrat zu, so beginnt sofort die Leuchtkraft sich zu zeigen. Wenn daher in dem Glühkörper auf 99,9 Theile Thorerde 0,1 Theil Ceroxyd, also der tausendste Theil Ceroxyd, zugegen ist, so zeigt sich bei einem stündlichen Gasverbrauch von 115 Litern bereits eine Lichtstärke von 15 bis 17 Hefnerkerzen, welche bei einem Ansteigen des Cergehaltes auf 0,5 % Ceroxyd auf 40—42 Hefnerkerzen anwächst, um bei einem Procent das Maximum zu erreichen. Aeusserst merkwürdig ist nun das weitere Verhalten bei steigendem Cergehalt. Während 2 % Ceroxyd die Leuchtkraft noch scheinbar unverändert lassen, bewirkt eine Steigerung des Cergehaltes über 3 % Ceroxyd eine Abnahme der Leuchtkraft und bei 5 % Ceroxyd ist dieselbe bereits wieder auf etwa 40 Hefnerkerzen gesunken.

Für diese merkwürdige Erscheinung ist es schwer eine Erklärung zu geben.

Bunte[1]) hat es versucht und etwa folgendes ausgeführt:

Thorerde übt auf die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff im Luftgemisch keinen Einfluss aus; die Entzündung erfolgt bei 650 ° C. Ceroxyd dagegen bewirkt, dass die Vereinigung schon bei 350 ° C. stattfindet, während es selbst scheinbar unverändert bleibt. Dieses wirksame Ceroxyd ist in dem Glühkörper, in der porösen Masse der aufgeblähten Thorerde, sehr weitgehend vertheilt. Wenn nun die Thorerde, als schlechter Wärmeleiter wirkend, die Ceroxydtheilchen in dem Glühkörper isolirt, so werden in Folge der intensiven Verbrennung an den Ceroxydtheilchen Temperaturmaxima entstehen, welche ausreichen, die intensive Glüh- und Lichtwirkung hervorzubringen.

Wie gesagt, es ist dies ein Versuch zur Erklärung der merkwürdigen vorliegenden Thatsache, welche wohl noch mehr discutirt werden wird.

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 10.

An Stelle der Glühkörpermischung, 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd, hat man sich nun bemüht, andere Mischungen zu substituiren.

So ist als ebenbürtige Substanz das Russiumoxyd erklärt worden, welches sich schliesslich als durch Ceroxyd verunreinigte Thorerde entpuppte.

Ferner ist als neues Element das Lucium für die Beleuchtungstechnik empfohlen worden, und auch mir lagen im vorigen Jahre derartige Präparate vor, welche jedoch zurückgezogen wurden, als ich mich, ohne eine abschliessende Arbeit, auf Grund von Vorversuchen der Anschauung zuwandte, welche auch Crookes veröffentlicht hat, dass das Oxyd des Luciums wohl als eine unreine Yttererde bezeichnet werden darf.

In der zweiten Hälfte des letzten Jahres sind, um den herrschenden Patentschutz zu umgehen, vielfach Glühkörper vertrieben worden, welche Säuren enthalten sollten und theilweise enthielten. Praktisch sind mir vorgekommen Arsensäure, Antimonsäure und Kieselsäure in Verbindung mit der Glühkörpermischung 99 Theile Thorerde 1 Theil Ceroxyd. Besondere Vorzüge bieten zweifellos die beiden erstgenannten Sorten nicht, wohl aber schliesst deren Anwendung in sanitärer Beziehung gewisse Gefahren nicht aus. Ich werde an anderer Stelle auf diese Verhältnisse zurückkommen, zumal ich über die Arsensäure haltigen Glühkörper als Sachverständiger zu berichten habe.

Durch die Glühkörperindustrie ist das Thornitrat ein Bedarfsartikel geworden. Ende 1894 kostete das Thornitrat per Kilogramm 2000 Mark und bei grösseren Abschlüssen 1800 Mark, während heute in Folge des Wettkampfes unserer stark entwickelten chemischen Industrie der Preis auf 70—80 Mark, ja noch tiefer gesunken ist. Es ist dies ein Preissturz, wie er ähnlich kaum dagewesen sein dürfte. Als die Darstellung von Thornitrat in grösserem Maassstabe aufgenommen wurde, diente der Thorit, beziehungsweise der Orangit Skandinaviens als Ausgangsmaterial, welche beide wasserhaltige kieselsaure Thorerde sind. Von diesen ist besonders der Thorit, das an Thorerde reichere Material, sehr geeignet zur Darstellung von Thornitrat, denn es findet sich in den handelsüblichen Sorten neben etwa 50 % Thorerde nur 0,5 % Ceroxyd und etwa ebensoviel Neodymoxyd und Lanthanoxyd, sowie Yttererde. Wenn man ein solches Material in kurzhandigster Weise auf Thorerde verarbeitet, so kommt man und muss man, wie es meine systematischen Arbeiten vorhersehen lassen, zu einem Thornitrat ge-

langen, welches ohne weiteres als Leuchtfluid zu benutzen ist und einen photometrischen Effect von über 60 Hefnerkerzen ergibt, wie ich Ihnen dies hier im Versuch zeige. Ich habe bei der Darstellung dieses Thornitrats einfach die Thorerde mit Oxalsäure gefällt, ohne eine Nachbehandlung eintreten zu lassen, und dadurch ein Leuchtfluid erhalten, welches, auf den Glühkörper bezogen, in 100 Theilen ausser Thorerde 1 Theil Ceroxyd, 1 Theil Neodymoxyd und Lanthanoxyd, sowie einen Theil Yttererde enthält und somit ohne jeden Versuch nach seiner Zusammensetzung obigen Effect erwarten lässt. Ich will hier nur noch einflechten, dass in chemischen Kreisen die Kenntniss von dem Cergehalt der Thorite zwar vorhanden sein konnte, nicht aber unbedingt vorhanden sein musste.

Wäre jedoch die Industrie zur Darstellung des Thornitrats auf den Thorit, beziehungsweise Orangit als Ausgangsmaterial dauernd angewiesen geblieben, so hätte das Gasglühlicht sich nie zu der heutigen Blüthe entwickeln können.

Bei dem gesteigerten Bedarf reichte nämlich, trotzdem aller Orten gefahndet wurde, das spärliche Vorkommen von Thorit nicht aus, und heute ist deshalb allgemein der Monazitsand, obwohl schwieriger und weniger bequem verarbeitbar, das Ausgangsmaterial der Fabriken.

Der Monazit, im Wesentlichen Ceriumphosphat, bei dem ein Theil des Cers durch Lanthan, Didym und Thor vertreten ist, findet sich industriell verwerthbar in Nordcarolina und Brasilien und wird nicht auf primärer Lagerstätte gewonnen; derselbe kommt in gelbbraunen Partikeln in den durch Verwitterungs- und Schlämmprocesse entstandenen Sandablagerungen der Flussthäler vor, neben Quarz, Rutil, Titanit, Magnetit, Korund, Augit u. s. w.

Diesem Vorkommen ist es zuzuschreiben, dass der Monazitsand des Handels einen schwankenden, relativ geringen Gehalt an Thorerde besitzt, im Durchschnitt 3,5—5,5 % Thorerde, bei relativ hohem Gehalt an Ceroxyd und begleitenden Erden, etwa 50 %.

Ich will nun das Thema nicht verlassen, ohne mich kurz den Auer'schen Patenten und dem heute schwebenden Streit über die Tragweite derselben zuzuwenden, also den Fragen, welche mich in den letzten 2 Jahren so vielfach beschäftigt haben.

Als die Processe begannen, mussten zunächst die Glühkörper des Handels zuverlässig analysirt werden, wozu analytische Methoden ge-

schaffen und erprobt werden mussten. Dann waren wichtige Fragen bezüglich der Tragweite der Patente zu erledigen.

Dr. Carl Auer von Welsbach hat nämlich in dem Patent No. 41945 sich reines Thoroxyd schützen lassen, als Glühkörper für weisses Licht. Da nun, wie ich früher dargelegt habe, die chemisch reine Thorerde so gut wie kein Licht gibt, so ist zweifellos, dass das, was Auer damals unter Händen hatte, keine reine Thorerde war, sondern eine Ceroxyd enthaltende leuchtkräftige Thorerde. Diese hatte Auer wohl in der Weise etwa aus Thorit dargestellt, wie ich dies oben erläutert habe. Als Auer 1891 seinen Irrthum erkannte und das kaiserliche Patentamt um ein neues Patent ersuchte, welches ihm den Glühkörper 99 % Thorerde 1 % Ceroxyd schützen sollte, wurde er abgewiesen mit der Begründung, der Körper stehe bereits unter dem Schutz des Patentes No. 41945.

Da Auer sich in dem Patent No. 41945 eine leuchtkräftige Thorerde, also eine cerhaltige Thorerde schützen liess und nachgewiesen ist, dass in dem Jahr 1886 die Thorsalze in der Regel Cer enthalten haben und nur in Ausnahmefällen vollständig davon befreit worden sind, so hat das königliche Landgericht in Berlin der Licenzträgerin Auer's Glühkörper geschützt, aus Thorerde und wenig Ceroxyd bestehend, dabei eine Grenze von 3 % Ceroxyd festsetzend. Das Kammergericht zu Berlin hat dieses Urtheil beseitigt, und nun steht die Entscheidung des Reichsgerichtes noch aus.

Die Frage bezüglich der Tragweite der Patente lässt sich aber noch unter Berücksichtigung eines anderen Gesichtspunktes betrachten. Nicht nur der Anspruch 3 des Patentes No. 41945, Anwendung von Thorerde, sondern auch der Anspruch 5 desselben Patentes ist herangezogen worden, um die heutigen Glühkörper des Handels als unter das Patent fallend zu bezeichnen.

Der Anspruch 5 behandelt nämlich geradezu für die Erzeugung constant gelben und intensiven Lichts eine Beimischung von Ceroxyd zum Thoroxyd, ohne Angabe von Procentzahlen.

Es ist nun immer gefolgert worden, der im Patent festgesetzten gelben Glühfarbe wegen, dieser Anspruch könne sich nur auf cerreiche Mischungen beziehen, weil diese allein gelbe Glühfarbe besässen; sinngemäss wurde der weitere Schluss gezogen, die relativ cerarmen heutigen Glühkörper mit ihrem weisseren Licht würden durch den Anspruch 5 nicht berührt. Nach meinem Dafürhalten ist bei der Auslegung des

Patentes in erster Linie auf die Worte constant und intensiv, nicht aber auf das Wort gelb, die Glühfarbe bezeichnend, Werth zu legen, denn die Glühfarbe kann, wie sich belegen lässt, sehr leicht durch geringfügige Nebenumstände beeinflusst werden, was ich an anderem Orte weiter ausführen will. Es gehen daher auch die Ansichten verschiedener Beobachter über ein und dieselbe Glühfarbe sehr auseinander.

Bunte[1]) giebt z. B. an, sein reiner Thorkörper habe fahlblaues Licht ausgestrahlt, Auer[2]) nennt das von seinem reinen Thorkörper emittirte Licht stark gelb, und ich möchte den vor Ihren Augen befindlichen Versuch als von düsterer rother bis rothvioletter Gluth bezeichnen.

Diese Streitfragen werden und müssen ausgetragen werden, doch hat der Kampf die Entwickelung nicht gehemmt, was sie an den aufgestellten versendbaren, abgebrannten Glühkörpern, den verbesserten, vermehrte Luftzufuhr gestattenden Cylindern beispielsweise ersehen wollen.

Mag aber schliesslich die Entscheidung fallen, wie sie will, mag das Patent die Erfindung decken oder nicht, ungeschmälert bleibt das Verdienst Auer's von Welsbach, welcher mit dem Gasglühlicht eine Neuerung in der Beleuchtungstechnik geschaffen hat, ausgezeichnet durch Lichtstärke, bei geringerem Gasverbrauch und geringerer Wärmeentwickelung.

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 11.

[2]) Patentanmeldung des Civil-Ingenieurs Richard Lüders, Görlitz, für Dr. Karl Auer von Welsbach, d. d. Görlitz, 12. August 1891.